

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 103/44

C 07 C 102/04

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 30 175 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 30 175

21

Aktenzeichen:

P 27 30 175.3

22

Anmeldetag:

4. 7. 77

43

Offenlegungstag:

19. 1. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

13. 7. 76 Großbritannien 29174-76

54

Bezeichnung:

Diamidwachse und Verfahren zu ihrer Herstellung

71

Anmelder:

ABM Chemicals Ltd., Stockport, Cheshire (Großbritannien)

74

Vertreter:

Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr.; Meyer, R.F., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
8000 München

72

Erfinder:

Bell, Maurice; Lees, Peter; Leeds (Großbritannien)

DE 27 30 175 A 1

Patentansprüche

1. Hochschmelzende Diamidwachse mit dem Diamin/Carbonsäure-Reaktionsprodukt, gekennzeichnet durch das Reaktionsprodukt eines Gemischs aus einer oder mehreren zweibasigen Carbonsäure(n) mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen oder einer oder mehreren einbasigen Carbonsäure(n) mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen, wobei die Dicarbonsäure(n) 5 bis 95 Molprozent des Säuregemischs ausmacht.
2. Hochschmelzende Diamidwachse nach Anspruch 1 mit einem Schmelzpunkt von 150 bis 220°C.
3. Hochschmelzende Diamidwachse nach Anspruch 1 oder 2 mit Äthylendiamin als dem Diamin.
4. Hochschmelzende Diamidwachse nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit Adipinsäure und/oder Sebacinsäure als Dicarbonsäure.
5. Hochschmelzende Diamidwachse nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit einer C₁₂- bis C₁₈-Monocarbonsäure.
6. Verfahren zur Herstellung der hochschmelzenden Diamidwachse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem
 - (a) Carbonsäure in einen Reaktionsbehälter gebracht und dieser auf eine vorgewählte Temperatur im Bereich von 110 bis 190°C unter Stickstoff erhitzt;
 - (b) das Erhitzen beendet und, wenn die gewählte Temperatur erreicht ist, mit dem Rühren unter langsamem Zusatz eines Diamins über wenigstens 10 min, vorzugsweise unter 60 min, begonnen und das bei der Reaktion

709883/0777

ORIGINAL INSPECTED

gebildete Wasser abdestilliert,

(c) das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 230 bis 290°C erhitzt und diese Temperatur wenigstens 1 h, vorzugsweise 1 bis 3 h gehalten sowie

(d) die Produkte gewonnen werden,

dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (a) ein Gemisch von Säuren mit 5 bis 95 Molprozent einer oder mehrerer zweibasiger Carbonsäuren mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen und entsprechend 95 bis 5 Molprozent einer oder mehrerer einbasiger Carbonsäuren mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen verwendet wird.

PATENTANWÄLTE

DR. A. VAN DER WERTH
DIPL.-ING. (1934-1974)

DR. FRANZ LEDERER
DIPL.-CHEM.

2730175
REINER F. MEYER
DIPL.-ING.

3

8000 MÜNCHEN 80
LUCILE-GRAHN-STRASSE 22

TELEFON: (089) 47 29 47
TELEX: 624 624 LEDER D
TELEGR.: LEDERERPATENT

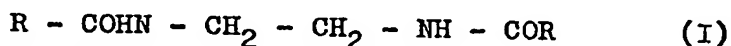
13. Juni 1977
1151

A B M Chemicals Limited
Unity Mills, Poleacre Lane, Woodley
Stockport, Cheshire, England

Diamidwachse und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf Diamidwachse, insbesondere solche mit hohem Schmelzpunkt, sowie auf ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Gewöhnliche Diamidwachse lassen sich durch die Formel



darstellen und werden durch Umsetzen von Äthylendiamin mit langkettigen Fettsäuren hergestellt.

Während sich diese Diamide für viele Zwecke eignen, macht sie die Tatsache, daß sie im allgemeinen bei Temperaturen unter etwa 150°C schmelzen, zur Verwendung auf bestimmten Anwendungsbereichen unpraktisch, z.B. zur Verwendung in hochschmelzenden Mastixharzen und Asphalten sowie Hochtemperatur-Einbrennüberzügen. Es bestand daher schon lange ein Bedarf an Wachsen, die bei einer Temperatur über 140°C,

709883/0777

insbesondere im Bereich von 150 bis 220°C schmelzen.

Versuche zur Herstellung hochschmelzender Wachse der Formel (I) durch Umsetzen von Äthylendiamin mit einer Anzahl monofunktioneller Fettsäuren alleine oder in Kombination führten nicht zur Herstellung von Wachsen mit einem Schmelzpunkt über etwa 150°C.

Es wurde gefunden, daß die Einführung einiger polymerer Stoffe in die Diamidwachse deren Schmelzpunkte erhöhte, sondern zugleich dazu führte, die üblichen "wachsähnlichen" Eigenschaften zu zerstören.

Das Problem wurde nun dadurch gelöst, daß das Diamin mit einem Gemisch aus Mono- und Dicarbonsäuren umgesetzt wird, um den begrenzten Polymerisationsgrad während der tatsächlichen Umsetzung zu fördern.

Die Erfindung liefert folglich in einem Aspekt hochschmelzende Diamidwachse, die das Reaktionsprodukt eines Diamins und eines Gemischs einer oder mehrerer zweibasiger Carbonsäuren mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen und einer oder mehrerer einbasiger Carbonsäuren mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen umfassen, wobei die Dicarbonsäure_(n) 5 bis 95 Molprozent des Säuregemischs ausmacht bzw. ausmachen.

Gemäß einem weiteren Aspekt wird ein Verfahren zur Herstellung hochschmelzender Diamidwachse angegeben, wonach

- (a) ein Säuregemisch mit 5 bis 95 Molprozent einer oder mehrerer zweibasiger Carbonsäuren mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen und entsprechend 95 bis 5 Molprozent einer oder mehrerer einbasiger Carbonsäuren mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen in einen Reaktionsbehälter gebracht und auf eine vorgewählte Temperatur im Bereich

von 110 bis 190°C unter Stickstoff erhitzt,

- (b) das Erhitzen beendet und, wenn die gewählte Temperatur einmal erreicht ist, mit dem Rühren unter langsamem Zusatz eines Diamins während wenigstens 10 min, vorzugsweise unter 60 min, begonnen und das bei der Reaktion gebildete Wasser abdestilliert,
- (c) das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 230 bis 290°C erhitzt und diese Temperatur wenigstens 1 h, vorzugsweise 1 bis 3 h gehalten sowie
- (d) das Produkt gewonnen wird.

Die Schmelzpunkte der erfindungsgemäßen Wachse bestimmen sich nach dem Verhältnis der verwendeten Mono- und Dicarbonsäure, und so können die Schmelzpunkte beliebig innerhalb des Bereichs von 140 bis 220°C, vorzugsweise 150 bis 220°C, einfach durch Einstellen des Verhältnisses von Monocarbonsäure zu Dicarbonsäure variiert werden.

Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte verwendete Diamin ist bevorzugt Äthylendiamin, wenngleich andere, wie Propylendiamin, Butylen- und Hexamethyldiamin in Betracht kommen. Das Diamin wird bevorzugt in der für die Reaktion erforderlichen Menge oder etwas darüber verwendet. Der Überschuß destilliert ab. Die Verwendung von Carbonsäure im Überschuß senkt normalerweise den Schmelzpunkt des Wachses.

Die bevorzugten Dicarbonsäuren sind Adipinsäure und Sebacinsäure, aber auch andere Dicarbonsäuren kommen in Betracht, wobei der Hauptfaktor gegen ihre Verwendung im Mangel ihrer handelsmäßigen Verfügbarkeit liegt. Auch aromatische Dicarbonsäuren, z.B. Terephthalsäuren, kommen in Betracht.

Die bevorzugten Monocarbonsäuren sind C₁₂- bis C₁₈-Säuren, einschließlich Stearinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Laurinsäure. Wachse mit interessanten Eigenschaften können unter Verwendung von Montansäure, Naphthensäure oder Oleinsäure oder von Gemischen einer oder mehrerer dieser Säuren mit Stearinsäure oder Laurinsäure hergestellt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

Stearinsäure (134 Gewichtsteile) und Sebacinsäure (25 Gewichtsteile) wurden in einen gasbeheizten Reaktionsbehälter aus rostfreiem Stahl, ausgestattet mit einem Paddelrührer und verbunden mit einem Skrubber und unter Stickstoff auf 160°C erhitzt, gebracht. Bei 160°C wurde mit dem Rühren begonnen und das Erhitzen eingestellt. Äthylendiamin (26 Gewichtsteile) wurden langsam über etwa 30 min zugesetzt, das gebildete Wasser wurde abdestilliert und alle Dämpfe dem Skrubber zugeführt.

Nach Zusatz des gesamten Amins wurde wieder erwärmt und die Temperatur auf 260°C erhöht und 2 h auf diesem Wert gehalten. Nun wurde nicht mehr weiter erhitzt, und das Wachs konnte sich auf 210 bis 220°C abkühlen, in flache Formen auslaufen und unter Stickstoff erkalten.

Das so erhaltene Produkt war ein nahezu weißes bis hellgelbes Wachs mit einem Schmelzpunkt von 208°C.

Beispiel 2

Stearinsäure (148 Gewichtsteile), Sebacinsäure (15 Gewichtsteile) und Äthylendiamin (26 Gewichtsteile) wurden, wie in

709883/0777

Beispiel 1 beschrieben, zu einem Wachs mit einem Schmelzpunkt von 188°C umgesetzt.

Beispiel 3

Laurinsäure (100 Gewichtsteile), Sebacinsäure (25 Gewichtsteile) und Äthylendiamin (26 Gewichtsteile) wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, zu einem Wachs mit einem Schmelzpunkt von 200 bis 210°C umgesetzt.

Die Wachse dieser Beispiele mit Schmelzpunkten in der Größenordnung von 200°C sind nahezu weiß bis dunkelgelb oder hellbraun. Sie haben Entzündungspunkte (ohne Weiterbrennen) von ca. 280°C; Flampunkte (mit Weiterbrennen) von ca. 320°C; eine Eindringhärte von ca. 4 bis 6 (5 sec/200 g/20°C) und sind tatsächlich unlöslich in niederen Alkoholen, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Sie eignen sich für eine Vielzahl von Anwendungen, bei denen hochschmelzende Wachse erforderlich sind, z.B. bei hochschmelzenden Asphalten und Mastixharzen und beim Hochtemperatur-Einbrennen.

Beispiel 4

Adipinsäure (0,25 Moläquivalente), Stearinsäure (0,4 Moläquivalente), Montansäure (0,08 Moläquivalente) und Äthylendiamin (0,6 Moläquivalente) wurden nach dem Verfahren des Beispiels 1 zu einem Wachserzeugnis mit einem Schmelzpunkt von 201°C umgesetzt.

Beispiel 5

Laurinsäure (5,0 Gewichtsteile), Sebacinsäuren (48,0 Gewichtsteile) und Hexamethylendiamin (31,3 Gewichtsteile) wurden nach dem Verfahren des Beispiels 1 zu einem Wachs mit einem Schmelzpunkt von etwa 205°C umgesetzt.

Die erfindungsgemäßen Wachse können im geschmolzenen Zustand erfolgreich auf einer Spanschneidemaschine behandelt werden. Andererseits und vorzugsweise kann das Wachs in Gußformen gegossen werden, worauf zum nachfolgenden Zerkleinern geschrotet und vermahlen wird.